

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05121073 A**

(43) Date of publication of application: **18.05.93**

(51) Int. Cl. **H01M 4/32**
H01M 4/24
H01M 4/52

(21) Application number: **03306675**

(22) Date of filing: **24.10.91**

(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **MURATA TOSHIO**

(54) NICKEL-METAL HYDRIDE STORAGE BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a storage battery having a long charge/discharge cyclic lifetime and a low self-discharging speed by allowing a positive electrode to contain nickel hydroxide as a main active material and also Mn compound, and forming the body of a negative electrode from a hydrogen storage alloy.

CONSTITUTION: A Ni-metal hydride storage battery has a specific self-discharging mechanism, and a minute quantity of hydrogen generated by a negative electrode

is oxidated by a positive electrode. According to this constitution the Mn compounds added to the positive electrode pass through the process of dissolution and eduction into the electrolytic solution and move gradually to the surfaces of the positive electrode active substance and/or its electricity collecting body, and the positive electrode active substance lowers the oxidation reaction speed of the hydrogen at the surface of the collecting body. This lowers in turn the self-discharging speed.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-121073

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M	4/32	8520-4K		
	4/24	J 8520-4K		
	4/52			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-306675

(22)出願日 平成3年(1991)10月24日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 村田 利雄

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 ニッケル-金属水素化物蓄電池

(57)【要約】

【目的】負極の水素吸蔵合金中のマンガンの含有率が低くて充放電サイクル寿命が長く、しかも、自己放電速度が小さいニッケル-金属水素化物蓄電池を得ること。

【構成】正極の主活物質が水酸化ニッケルであり、負極の主体が水素吸蔵合金からなり、正極がマンガン化合物を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極の主活物質が水酸化ニッケルであり、負極の主体が水素吸蔵合金からなり、該正極がマンガ化合物を含有することを特徴とするニッケル-金属水素化物蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正極の主活物質が水酸化ニッケルであり、負極の主体が水素吸蔵合金からなるニッケル-金属水素化物蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ニッケル-金属水素化物蓄電池の負極に用いる水素吸蔵電極は、水素吸蔵合金を備えている。この水素吸蔵合金には、 LaNi_5 や ZrNi_2 などの金属間化合物があり、これらの合金の成分元素の一部を、そのほかの元素で置換することや、化学量論数を変化させることによって、これらの合金の水素吸蔵量を変化させたり、これらの金属水素化物の平衡水素圧を変化させたり、アルカリ電解液中における合金の耐食性を向上させて、電極に用いられている。

【0003】この水素吸蔵電極には、上記の水素吸蔵合金の粉末を、パンチングメタルや発泡ニッケルなどの導電性支持体に保持させ、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂、アクリルステレン樹脂などの耐アルカリ性高分子で結合するものや、水素吸蔵合金を焼結したものなどがある。

【0004】この負極と組み合わせる正極には、ニッケル・カドミウム電池などのアルカリ電池と同様の焼結式や発泡メタル式の水酸化ニッケル電極が用いられる。

【0005】電解液には、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムを主体とする水溶液が用いられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このようなニッケル-金属水素化物蓄電池は、ニッケル・カドミウム電池と比較して、自己放電速度が大きいという欠点があった。この著しく大きい自己放電は、負極に水素吸蔵合金を用いる場合に、この合金の吸蔵水素が放出されて、正極に到達し、正極の充電生成物を還元して放電させるという自己放電反応に起因するものと推察される。

【0007】この自己放電は、特に、 CaCu_5 形の結晶構造を有する金属間化合物である LaNi_5 の成分元素を、ほかの元素で置き換えた水素吸蔵合金の場合に、合金中のマンガンの含有率が高いほど効果的に抑制されることが知られていた。

【0008】しかし、 CaCu_5 形だけではなく、 ZrNi_2 や TiNi などの水素吸蔵合金でも、水素吸蔵合金中のマンガンの含有率が高いほど、充放電サイクルの進行にともなう水素吸蔵合金の劣化速度が大きくなり、電池の充放電サイクル寿命が短くなるという問題点がある。

【0009】そこで、負極の水素吸蔵合金中のマンガ

の含有率が低くて充放電サイクル寿命が長く、しかも、自己放電速度が小さいニッケル-金属水素化物蓄電池が望まれていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するために、正極の主活物質が水酸化ニッケルであり、負極の主体が水素吸蔵合金からなり、該正極がマンガ化合物を含有するニッケル-金属水素化物蓄電池を提供する。

【0011】

【作用】本発明では、上記の構成を採用することによって、金属水素化物蓄電池の負極の水素吸蔵合金のマンガンの含有率が小さい場合においても、ニッケル-金属水素化物蓄電池の自己放電が抑制される。従って、充放電サイクルの進行にともなう負極の水素吸蔵合金の寿命の低下が抑制されて、しかも自己放電速度が小さいニッケル-金属水素化物蓄電池が得られる。

【0012】なお、本発明の構成を採用することによって、電池の自己放電速度が小さくなる原因は定かでないものの、あえて推論を述べるならば、次の仮説によって、その機構を説明することができるかもしれない。

【0013】すなわち、ニッケル-金属水素化物蓄電池に特有の自己放電の機構には、上述のように、負極から発生する微量の水素が正極で酸化されるというものがある。そして、本発明の手段を採用すると、正極に添加したマンガ化合物が、電解液への溶解析出過程などを経由して、次第に正極活物質やその集電体の表面に移動し、正極活物質や集電体の表面における水素の酸化反応速度を低下させる結果、自己放電速度が低下するようと思われる。

【0014】

【実施例】本発明を好適な実施例によって説明する。

【蓄電池A】（本発明実施例）

負極が水素吸蔵合金を主体とし、アルカリ電解液を有する外形が角形の密閉式ニッケル-金属水素化物蓄電池を次のようにして製作した。

【0015】負極板は、寸法が $15\text{mm} \times 55\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ のペースト式のものを5枚用いた。この電極は次のようにして製作した。

【0016】水素吸蔵合金は、その組成が原子比で $\text{LaNi}_{3.8}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.5}$ になるように、その構成元素を金属の状態で真空にした高周波誘導炉中で溶解し、鑄造してから粉碎した。ここで La は、 La を約90重量% 含有する稀土類金属の混合物であるランタンリッチミッシュメタルである。この合金粉末を、増粘剤かつ結着剤の機能を果たすポリビニルアルコールの水溶液に分散してペースト状にした。そしてニッケルメッキを施した鉄製のパンチングメタルの両面にこのペーストを塗着し、乾燥し、プレスし、切断して水素吸蔵電極を製作した。

【0017】この電池1個の負極板5枚に含まれる水素

吸蔵合金の重量は、約 5.3 g である。

【0018】正極には、公知の焼結式水酸化ニッケル電極を、0.1 M の濃度の硫酸マンガンの水溶液に浸漬してから、アルカリ水溶液で中和して、水酸化ニッケル電極の細孔中に水酸化マンガンを含有させ、そののちに水洗を繰り返して硫酸イオンを除去し、乾燥したもの4枚を用いた。

【0019】正極の水酸化ニッケル電極の4枚（1枚の寸法は、14mm×54mm×0.75mm）に含まれる水酸化ニッケルの合計の重量は、1セル当たり3.9 g である。従って、水酸化ニッケルが1電子反応に従うことを仮定すると、電池1個の正極の理論容量は約1.1 Ah である。この電極には、水酸化ニッケル1グラム当たり水酸化コバルト0.04グラムを添加してある。

【0020】試験用の電池は、ポリプロピレンとポリスチレンとの混合物の繊維からなる不織布のポリスチレンをスルホン化して親水性を賦与したセパレータを介して、これらの負極および正極を交互に積層し、この極板群を角形の密閉式金属電槽に収納して製作した。

【0021】電解液は、従来の電池Aには、20 g / l のLiOHを溶解した6 M のKOH水溶液を用いた。

【蓄電池(B)】（本発明実施例）

蓄電池(A)における正極の焼結式水酸化ニッケル電極の代わりに、次のような非焼結式の水酸化ニッケル電極を用いそのほかの構成は、蓄電池(A)と同じにして、本発明のニッケル-金属水素化物蓄電池(B)を製作した。

【0022】非焼結式水酸化ニッケル電極は、水酸化ニッケルを主体とする活物質粉末100重量部と、水酸化マンガンの(化学式: $Mn(OH)_2$) 粉末2重量部と、活物質利用率を高くする添加物たる水酸化コバルト粉末5重量部とを生成水と混合してペースト状混合物を調製し、このペースト状混合物をニッケルの発泡体に充填し、乾燥し、プレスし、切断して製作した。正極の水酸化ニッケルの量は、蓄電池(A)と同じにした。

【蓄電池(C)】（本発明実施例）

蓄電池(B)における正極の水酸化マンガンの粉末の代わりに、硫酸マンガンの粉末を用い、そのほかの構成は蓄電池(B)と同じにして、本発明のニッケル-金属水素化物蓄電池(C)を製作した。

【蓄電池(D)】（本発明実施例）

蓄電池(B)における正極の水酸化マンガンの粉末の代わりに、2酸化マンガンの粉末を用い、そのほかの構成は蓄電池(B)と同じにして、本発明のニッケル-金属水素化物蓄電池(D)を製作した。

【蓄電池(E)】（従来例）

蓄電池(A)における正極の焼結式水酸化ニッケル電極

で、水酸化マンガンを充填することなく、そのほかの構成は蓄電池(A)と同じにして、従来の角形の密閉式ニッケル-金属水素化物蓄電池(E)を製作した。

【蓄電池(F)】（従来例）

蓄電池(E)における負極の水素吸蔵合金として、原子比で $LmNi_{3.8}Co_{0.7}Al_{0.5}$ の組成のものを用いる代わりに、原子比で $LmNi_{3.8}Co_{0.7}Al_{0.2}Mn_{0.3}$ のものを用い、そのほかの構成は蓄電池(E)と同じにして、従来の角形の密閉式ニッケル-金属水素化物蓄電池(F)を製作した。

【蓄電池(G)】（従来例）

蓄電池(B)における正極の非焼結式水酸化ニッケル電極で、水酸化マンガンを添加することなく、そのほかの構成は蓄電池(B)と同じにして、従来の角形の密閉式ニッケル-金属水素化物蓄電池(G)を製作した。

【蓄電池(H)】（従来例）

蓄電池(G)における負極の水素吸蔵合金として、原子比で $LmNi_{3.8}Co_{0.7}Al_{0.5}$ の組成のものを用いる代わりに、原子比で $LmNi_{3.8}Co_{0.7}Al_{0.2}Mn_{0.3}$ のものを用い、そのほかの構成は蓄電池(G)と同じにして、従来の角形の密閉式ニッケル-金属水素化物蓄電池(H)を製作した。

【0023】これらの電池を、正極の理論容量を基準として10時間率の電流で15時間充電し、5時間率の電流で端子電圧が1 Vになるまで放電するという条件で化成充放電をおこなった。次に、10時間率の電流で15時間充電し、5時間率の電流で端子電圧が1 Vになるまで放電するという条件で、放置の前の放電容量を測定した。そして、10時間率の電流で15時間充電し、20日間放置してから、5時間率の電流で端子電圧が1 Vになるまで放電するという条件で放置後の放電容量を測定した。これらの充放電および充電後の放置は、全て25℃の周囲温度においておこなった。

【0024】この試験において、放置による容量保持率を、放置の前の放電容量に対する放置の後の放電容量と定義し、上記の試験で得られた各電池の容量保持率の値を調べた。

【0025】また、これらの電池を、1時間率の電流で1.2時間充電し、1時間率の電流で端子電圧が1.0 Vになるまで放電するという条件で充放電サイクル試験をおこなった。そして、電池の放電容量が充放電サイクルの初期の放電容量の70%に低下するまでの充放電サイクル数を調べた。この充放電サイクル試験も周囲温度25℃でおこなった。

【0026】これらの試験結果を、表1に示す。

【0027】

【表1】

電池	25℃20日後の 容量保持率(%)	放電容量が初期の70%に低下する までの充放電サイクル数(回)
A	80	1310
B	78	1260
C	82	1280
D	81	1250
E	53	1300
F	79	830
G	55	1240
H	83	780

表1から、次のことがわかる。

【0028】すなわち、正極の水酸化ニッケル電極にマンガン化合物を含有して、負極の水素吸蔵合金にマンガン含有しない電池(A)、(B)、(C)、および(D)と、正極の水酸化ニッケル電極にマンガン化合物を含有しないで、負極の水素吸蔵合金にマンガン含有する電池(F)および(H)とは、正極にマンガン化合物を含有せず、負極の水素吸蔵合金にマンガン含有しない電池(E)および(G)と比較して、充電状態の電池を放置した場合の容量保持率が大きい。従って、正極の水酸化ニッケル電極にマンガン化合物を含有するか、もしくは負極の水素吸蔵合金にマンガン含有すると、ニッケル-金属水素化合物蓄電池の自己放電速度が小さくなる。

【0029】一方、負極の水素吸蔵合金にマンガン含有しない電池(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、および(G)は、負極の水素吸蔵合金にマンガン含有する電池(F)および(H)と比較して、放電容量が初期の放電容量の70%に低下するまでの充放電サイクル数が大きい。

【0030】以上の実験から、正極の主活物質が水酸化ニッケルであり、負極の主体が水素吸蔵合金からなり、該正極がマンガン化合物を含有する本発明のニッケル-金属水素化合物蓄電池は、自己放電速度が小さく、しかも充放電サイクル寿命が長いという効果を兼ね備えていることが明らかである。

【0031】なお、上記の実施例では、マンガン化合物として、水酸化物、酸化物、および硫酸塩を含有する場

合を説明したが、そのほかに、カルコゲン化合物や、金属状態のものや、各種の塩を含有する場合にも同様の作用効果を奏する。

【0032】また、上記の実施例では、負極の水素吸蔵合金として、特定の組成の稀土類系合金を用いる場合について説明したが、単にこれらの合金だけではなく、LaNi₅、ZrNi₂、TiNi、Ti₂Ni等の水素吸蔵合金の構成金属をほかの元素で置換したものについても、上記の実施例と同様の作用効果が得られる。

【0033】そして、上記の実施例では、非焼結式水酸化ニッケル電極の活物質支持体として、発泡ニッケルを用いる場合について説明したが、そのほかに、金属ニッケルの繊維の焼結体、ニッケルメッキした鉄などのような耐アルカリ性金属の穿孔板、ニッケル網、ニッケルのエキスパンデッドメタルなどを支持体に用いる場合も同様の作用効果がある。

【0034】さらに、上記の実施例では、非焼結式の水酸化ニッケル電極に水酸化コバルトを添加する場合について説明したが、そのほかに、金属コバルトや、酸化コバルトを添加する場合にも、上記の実施例と同様の作用効果が得られる。

【0035】また、上記の実施例では、角形の密閉形の電池について説明したが、円筒形や開放形電池の場合にも、上記の実施例と同様の作用効果が得られる。

【0036】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明のニッケル-金属水素化合物蓄電池は、充放電サイクル寿命が長く、しかも自己放電速度が小さいという効果を奏する。